

eRed Folder : [First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Apr 10, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1998-277686

DERWENT-WEEK: 199946

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Organic colouring matter sensitisation type semiconductor oxide electrode for solar battery includes semiconductor oxide film consisting of organic colouring matter containing pigment having predetermined structure

INVENTOR: ARAKAWA H ; SAYAMA K ; SUGIHARA H

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY

AGEN

PRIORITY-DATA: 1996JP-241487 (September 12, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<input type="checkbox"/> JP 10092477 A	April 10, 1998	JA
<input type="checkbox"/> JP 2955646 B2	October 4, 1999	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 10092477A	September 12, 1996	1996JP-241487	
JP 2955646B2	September 12, 1996	1996JP-241487	Previous Publ

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPS	H01 B 1/16	20060101
CIPS	H01 G 9/20	20060101
CIPP	H01 L 21/28	20060101
CIPS	H01 L 31/04	20060101
CIPS	H01 M 14/00	20060101

RELATED-ACC-NO: ##1999-624926 1999-624925

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10092477 A

BASIC-ABSTRACT:

The electrode includes a semiconductor oxide film which is formed on a transparent substrate has an electrically conductive surface. The thickness of the semiconductor oxide film formed from baked semiconductor oxide fine particle aggregate and consisting of organic colouring matter, is 10 nm. The organic colouring matter contains the pigment having 9-phenyl xanthene structure. The ratio of real surface area to appearance surface area is 10 or more.

ADVANTAGE - Increased capacity of solar battery. Improved safety.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10092477 A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

TITLE-TERMS: ORGANIC COLOUR MATTER SENSITIVE TYPE SEMICONDUCTOR OXIDE ELECTRODE
SOLAR BATTERY FILM CONSIST CONTAIN PIGMENT PREDETERMINED STRUCTURE

DERWENT-CLASS: E24 L03 U11 U12 X12 X15 X16

CPI-CODES: E25; L03-E05B; L04-C11C;

EPI-CODES: U11-C05F6; U12-A02A; U12-A02A4A;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 *01*

Fragmentation Code

D011 D210 G010 G100 M1 M113 M280 M320 M412 M511

M520 M531 M540 M781 Q454 R043 W003 W030 W334

Markush Compounds

9825B9401

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1998-086304

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1998-218595

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-92477

(43)公開日 平成10年(1998)4月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00 P
H 0 1 B 1/16		H 0 1 B 1/16 Z
H 0 1 L 21/28	3 0 1	H 0 1 L 21/28 3 0 1 Z
31/04		31/04 Z

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平8-241487	(71)出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22)出願日	平成8年(1996)9月12日	(72)発明者	佐山 和弘 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
		(72)発明者	荒川 裕則 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
		(72)発明者	杉原 秀樹 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
		(74)指定代理人	工業技術院物質工学工業技術研究所長

(54)【発明の名称】 有機色素増感型酸化物半導体電極及びそれを含む太陽電池

(57)【要約】

【課題】 有機色素増感型酸化物半導体電極において、実用性ある電流／電圧曲線を与える電極及びそれを含む太陽電池を提供する。

【解決手段】 導電性表面を有する透明基板とその導電性表面に形成された酸化物半導体膜と、その酸化物半導体膜の表面に吸着された有機色素からなり、該酸化物半導体膜は、酸化物半導体微粒子集合体の焼成物から形成され、少なくとも10nmの厚さを有するとともに、その見かけ表面積に対する実表面積の比が1.0以上であり、かつ前記有機色素は9-フェニルキサンテン骨格を有する色素であることを特徴とする酸化物半導体電極。前記酸化物半導体電極とその対極とそれらの電極に接触するレドックス電解質とから構成される太陽電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性表面を有する基板とその導電性表面に形成された酸化物半導体膜と、その酸化物半導体膜の表面に吸着された有機色素からなり、該酸化物半導体膜は、酸化物半導体微粒子集合体の焼成物から形成され、少なくとも10nmの厚さを有するとともに、その見かけ表面積に対する実表面積の比が10以上であり、かつ前記有機色素は9-フェニルキサンテン骨格を有する色素であることを特徴とする酸化物半導体電極。

【請求項2】 酸化物半導体が二酸化チタンであり、有機色素がエオシンY、ジブロモフルオレセイン、フルオレセイン、ローダミンB、ピロガロール、ジクロロフルオレセイン、エリスロシンB、フルオレシン、ウラニン、ローダミン123、フルオレセインアミンI、フルオレセインアミンII及びローズベンガルの中から選ばれる少なくとも1種である請求項1の酸化物半導体電極。

【請求項3】 酸化物半導体が二酸化チタンであり、有機色素がエオシンYとフルオレシンとの混合物である請求項1の酸化物半導体電極。

【請求項4】 酸化物半導体が5酸化2ニオブであり、有機色素がローダミンB、アミノピロガロール、ローダミン6G及びローダミン123の中から選ばれる少なくとも1種である請求項1の酸化物半導体電極。

【請求項5】 酸化物半導体が酸化亜鉛であり、有機色素がジブロモフルオレセイン、エオシンY、ジクロロフルオレセイン、エリスロシンB、ローダミンB、フルオレセイン、アミノピロガロール、フロキシシン、フルオレシン、ローズベンガル、ウラニン、テトラクロロフルオレセイン、フルオレセインアミンI及びフルオレセインアミンII及びフルオレセインアミンIIの中から選ばれる少なくとも1種である請求項1の酸化物半導体電極。

【請求項6】 酸化物半導体が酸化スズであり、有機色素がジブロモフルオレセイン、ローダミンB、エオシンY、フロキシシン、フルオレセイン、ジクロロフルオレセイン、エリスロシンB、ウラニン、ローズベンガル及びローダミン123の中から選ばれる少なくとも1種である請求項1の酸化物半導体電極。

【請求項7】 酸化物半導体が3酸化2インジウムであり、有機色素がローダミンB、エオシンB、フロキシシン、エオシンY、エリスロシンB、ローズベンガル、ジブロモフルオレセイン、ジクロロフルオレセイン、アミノピロガロール及びウラニンの中から選ばれる少なくとも1種である請求項1の酸化物半導体電極。

【請求項8】 請求項1～6のいずれかの酸化物半導体電極とその対極とそれらの電極に接触するレドックス電解質とから構成される太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機色素増感型酸化物半導体電極及びこれを含む太陽電池に関するもので

ある。

【0002】

【従来の技術】有機色素で増感された酸化物半導体電極を含む太陽電池は知られている。Nature, 261 (1976) P402によれば、酸化亜鉛粉末を圧縮成形し、1300℃で1時間焼結して形成した焼結体ディスク表面に有機色素としてローズベンガルを吸着させた酸化物半導体電極を用いた太陽電池が提案されている。しかしながら、この太陽電池の電流／電圧曲線によれば、0.2Vの起電圧時の電流値は約25μA程度と非常に低いものであり、従って、この太陽電池は、その電流／電圧曲線から見れば、その実用化は殆ど不可能と判断されるものであった。一方、前記太陽電池をその材料の点から評価すると、それに用いられる酸化物半導体及び有機色素はいずれも大量生産されている比較的安価なものであることから、非常に有利であることは明らかである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、有機色素増感型酸化物半導体電極において、実用性ある電流／電圧曲線を与える電極及びそれを含む太陽電池を提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、導電性表面を有する透明基板とその導電性表面に形成された酸化物半導体膜と、その酸化物半導体膜の表面に吸着された有機色素からなり、該酸化物半導体膜は、酸化物半導体微粒子集合体の焼成物から形成され、少なくとも10nmの厚さを有するとともに、その見かけ表面積に対する実表面積の比が10以上であり、かつ前記有機色素は9-フェニルキサンテン骨格を有する色素であることを特徴とする酸化物半導体電極が提供される。また、本発明によれば、前記酸化物半導体電極とその対極とそれらの電極に接触するレドックス電解質とから構成される太陽電池が提供される。

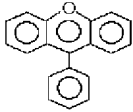
【0005】

【発明の実施の形態】本発明で用いる酸化物半導体には、従来公知の観種のものが包含される。このようなものとしては、Ti、Nb、Zn、Sn、Zr、Y、La、Ta等の遷移金属の酸化物の他、SrTiO₃、CaTiO₃等のペロブスカイト系酸化物等が挙げられる。この酸化物半導体粉末は、できるだけ微粒子であることが好ましく、その平均粒径は5000nm以下、好ましくは50nm以下である。また、その比表面積は、5m²/g以上、好ましくは10m²/g以上である。

【0006】本発明で用いる有機色素は、下記式で表される9-フェニルキサンテン骨格を有する色素である

【化1】

3

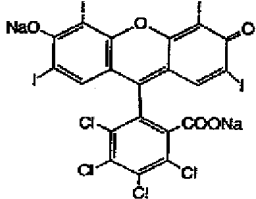


(1)

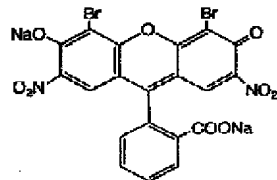
前記9-フェニルキサントン骨格を有する色素は、その9-フェニルキサントン骨格に、カルボキシル基や、スルホン酸基、水酸基、アミノ基、ハロゲン原子、NO₂等の極性基が1つ又は複数結合したものである。カルボキシル基やスルホン酸基、水酸基等の酸性基又はその水溶性塩を有するものは、酸化物半導体に対する吸着性にすぐれている。このような有機色素は従来良く知られたものであり、その具体例としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

【0007】(1)ローズベンガル(Ro)

【化2】



(2)

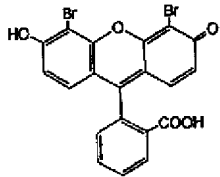


20

*

(4)ジブロモフルオレセイン(DB)

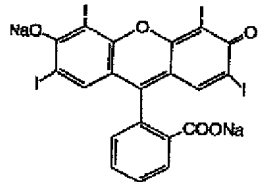
【化5】



(5)

(5)エリスロシンB(Er)

【化6】



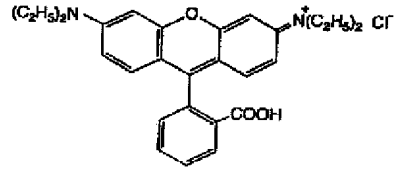
(6)

(6)エオシンY(EY)

【化7】

(3) * (2) ローダミンB(Rh)

【化3】



(3)

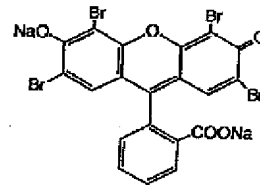
(3)エオシンB(EB)

10 【化4】

(4)

*

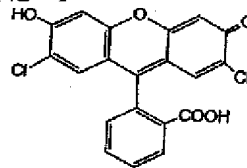
30



(7)

(7)ジクロロフルオレセイン(DC)

【化8】

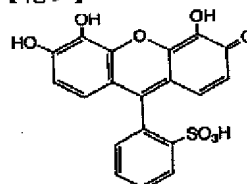


(8)

40

(8)ピロガロール(Py)

【化9】



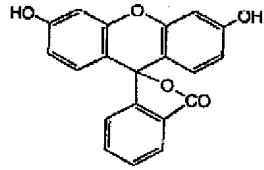
(9)

*

50 (9)フルオレセイン(FI)

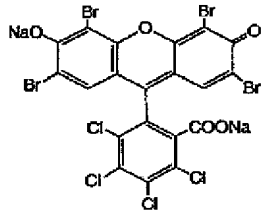
5

【化10】



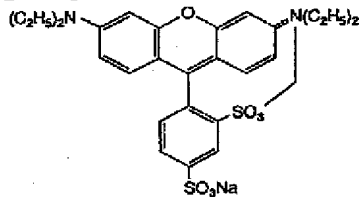
(10) フロキシシン (Ph)

【化11】



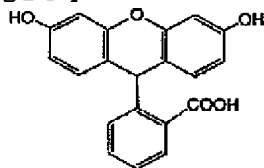
(11) アミノピロガロール (AP)

【化12】



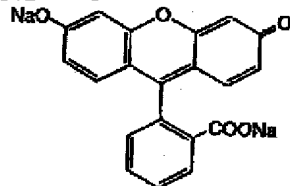
(12) フルオレシン (Fn)

【化13】



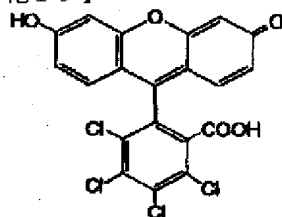
(13) ウラニン (Ur)

【化14】



(14) 4, 5, 6, 7-テトラクロロフルオレセイン (Tf)

【化15】



(10)

(11)

(12)

(13)

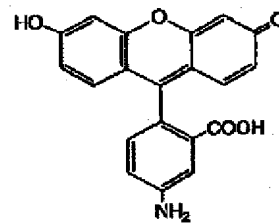
(14)

(15)

6

(15) フルオレセインアミンI (I1)

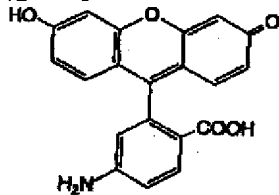
【化16】



(16)

10 (16) フルオレセインアミンII (I2)

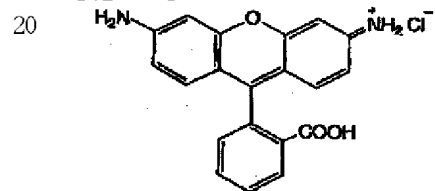
【化17】



(17)

(17) ローダミン123 (R3)

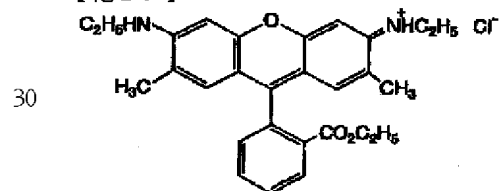
【化18】



(18)

(18) ローダミン6G (R6)

【化19】



(19)

30

40

50

【0008】本発明の酸化物半導体電極を製造するには、先ず、酸化物半導体の微粉末を含む塗布液を作る。この酸化物半導体微粉末は、その1次粒子径が微細な程度好ましく、その1次粒子径は、通常、1~5000nm、好ましくは2~50nmである。酸化物半導体微粉末を含む塗布液（スラリー液）は、酸化物半導体微粉末を溶媒中に分散させることによって調製することができる。溶媒中に分散された酸化物半導体微粉末は、その1次粒子状で分散する。溶媒としては、酸化物半導体微粉末を分散し得るものであればどのようなものでもよく、特に制約されない。このような溶媒には、水、有機溶媒、水と有機溶媒との混合液が包含される。有機溶媒としては、メタノールやエタノール等のアルコール、メチルエチルケトン、アセトン、アセチルアセトン等のケトン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素等が用いられる。塗布液中には、必要に応じ、界面活性剤や粘度調節剤（ポリエチレングリコール等の多価アルコール等）

を加えることができる。溶媒中の酸化物半導体微粉末濃度は、0.1～70重量%、好ましくは0.1～30重量%である。

【0009】次に、前記塗布液を基板上に塗布、乾燥し、次いで空气中又は不活性ガス中で焼成して、基板上に酸化物半導体膜を形成する。基板としては、少なくともその表面が導電性表面に形成された基板が用いられる。このような基板としては、ガラス等の耐熱性基板上に、 In_2O_3 や SnO_2 の導電性金属酸化物薄膜を形成したものや金属等の導電性材料からなる基板が用いられる。このような導電性基板は従来良く知られたものである。基板の厚さは特に制約されないが、通常、0.3～5mmである。この導電性基板は、透明又は不透明であることができる。基板上に塗布液を塗布、乾燥して得られる被膜は、酸化物半導体微粒子の集合体からなるもので、その微粒子の粒径は使用した酸化物半導体微粉末の1次粒子径に対応するものである。このようにして基板上に形成された酸化物半導体微粒子集合体膜は、基板との結合力及びその微粒子相互の結合力が弱く、機械的強度の弱いものであることから、これを焼成して機械的強度が高められ、かつ基板に強く固着した焼成物膜とする。

【0010】本発明においては、この焼成物膜は、多孔質構造膜とし、その厚さは少なくとも10nm、好ましくは100～10000nmとし、かつその見かけ表面積に対する実表面積の比を10以上、好ましくは100以上とする。この比の上限は特に制約されないが、通常、1000～2000である。前記見かけ表面積とは、通常の表面積を意味し、例えば、その表面形状が長方形の場合には、縦の長さ×横の長さで表される。前記実表面積とは、クリプトンガスの吸着量により求めたBET表面積を意味する。その具体的測定方法は、見かけ表面積1 cm^2 の基板付酸化物半導体膜をBET表面積測定装置（マイクロメリティクス社製、ASAP2000）を用い、液体窒素温度で、クリプトンガスを吸着させる方法である。この測定方法により得られたクリプトンガス吸着量に基づいてBET表面積が算出される。このような多孔質構造膜は、その内部に微細な細孔とその表面に微細凹凸を有するものである。焼成物膜の厚さ及び見かけ表面積に対する実表面積の比が前記範囲より小さくなると、その表面に有機色素を単分子膜として吸着させたときに、その有機色素単分子膜の表面積が小さくなり、光吸収効率の良い電極を得ることができなくなる。前記のような多孔質構造の焼成物膜は、酸化物半導体微粒子を含む塗布液を基板上に塗布、乾燥して形成された微粒子集合体膜の焼成に際し、その焼成温度を低くし、微粒子集合体膜を軽く焼結させることによって得ることができる。この場合、焼成温度は1000℃より低く、通常、300～800℃、好ましくは500～800℃である。焼成温度が1000℃より高くなると、焼

成物膜の焼結が進みすぎ、その実表面積が小さくなり、所望する焼成物膜を得ることができない。前記見かけ表面積に対する実表面積の比は、酸化物半導体微粒子の粒径及び比表面積や、焼成温度等によりコントロールすることができる。

【0011】次に、前記のようにして得られた基板上の酸化物半導体膜表面に、有機色素を単分子膜として吸着させる。このためには、有機色素を有機溶媒に溶解させて形成した有機色素溶液中に、酸化物半導体膜を基板とともに浸漬すればよい。この場合、有機色素溶液が、多孔質構造膜である酸化物半導体膜の内部深く進入するように、その膜を有機色素溶液への浸漬に先立ち、減圧処理したり、加熱処理して、膜中に含まれる気泡をあらかじめ除去しておくのが好ましい。浸漬時間は、30分～24時間程度であるが、有機色素の種類に応じて適宜定める。また、浸漬処理は、必要に応じ、複数回繰返し行うこともできる。前記浸漬処理後、有機色素を吸着した酸化物半導体膜は、常温～80℃で乾燥する。

【0012】本発明においては、酸化物半導体膜に吸着させる有機色素は、1種である必要はなく、好ましくは光吸収領域の異なる複数の有機色素を吸着させる。これによって、光を効率よく利用することができる。複数の有機色素を膜に吸着させるには、複数の有機色素を含む溶液中に膜を浸漬する方法や、有機色素溶液を複数用意し、これらの溶液に膜を順次浸漬する方法等が挙げられる。有機色素を有機溶媒に溶解させた溶液において、その有機溶媒としては、有機色素を溶解し得るものであれば任意のものが使用可能である。このようなものとしては、例えば、メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジオキサン等が挙げられる。溶液中の有機色素の濃度は、溶液100ml中、1～10000mg、好ましくは10～500mg程度であり、有機色素及び有機溶媒の種類に応じて適宜定める。

【0013】本発明の太陽電池は、前記酸化物半導体電極と対極とそれらの電極に接触するレドックス電解質とから構成される。レドックス電解質としては、 I^-/I_3^- 系や、 $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ 系、キノン/ハイドロキノン系等が挙げられる。このようなレドックス電解質は、従来公知の方法によって得ることができ、例えば、 I^-/I_3^- 系の電解質は、ヨウ素のアンモニウム塩とヨウ素を混合することによって得ることができる。電解質は、液体電解質又はこれを高分子物質中に含有させた固体高分子電解質であることができる。液体電解質において、その溶媒としては、電気化学的に不活性なものが用いられ、例えば、アセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネート等が用いられる。対極としては、導電性を有するものであればよく、任意の導電性材料が用いられるが、 I_3^- イオン等の酸化型のレドックスイオンの還元反応を十分な速さで行わせる触媒能を持ったものの使用が

好ましい。このようなものとしては、白金電極、導電材料表面に白金めっきや白金蒸着を施したもの、ロジウム金属、ルテニウム金属、酸化ルテニウム、カーボン等が挙げられる。

【0014】本発明の太陽電池は、前記酸化物半導体電極、電解質及び対極をケース内に収納して封止するか又はそれら全体を樹脂封止する。この場合、その酸化物半導体電極には光があたる構造とする。このような構造の電池は、その酸化物半導体電極に太陽光又は太陽光と同等な可視光をあてると、酸化物半導体電極とその対極との間に電位差が生じ、両極間に電流が流れるようになる。

【0015】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳述する。なお、以下の実施例において作製した電池は、いずれもその電極面積が $1 \times 1 \text{ cm}$ である。また、電池を作動させる光源として、500wのキセノンランプを用い、そのランプからの420nm以下の波長の光はフィルターでカットした。また、作製した電池について、その短絡電流及び開放電圧の測定に無抵抗電流計を備えたポテンシオスタットを用いた。また、使用した酸化物半導体粉末において、 TiO_2 としては市販品（日本エアロジル、P-25、表面積 $55 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を用い、 Nb_2O_5 としては水酸化ニオブ（セントラル硝子社製）を熱分解（500度、1時間、 $99 \text{ m}^2/\text{g}$ ）して調製したものをを用いた。 ZnO （ $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、 SnO_2 （ $60 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、 In_2O_3 （ $25 \text{ m}^2/\text{g}$ ）としては市販品（和光純薬）を用いた。また、有機色素としては、前記したRo（ローズベンガル）、Rh（ローダミンB）、EB（エオシンB）、DB（ジブロモフルオレセイン）、Er（エリスロシンB）、EY（エオシンY）、DC（ジクロロフルオレセイン）、Py（ピロガロール）、F1（フルオレセイン）、Ph（フロキシシン）、AP（アミノピロガロール）、Fn（フルオレシン）、ウラニン（Ur）、4、5、6、7-テトラクロロフルオレセイ

ン（Tf）、フルオレセインアミンI（I1）、フルオレセインアミンII（I2）、ローダミン123（R3）及びローダミン6G（R6）を用いた。

【0016】実施例1

酸化物半導体電極は以下のようにして作製した。前記金属酸化物粉末（その平均一次粒径はいずれも50nm以下である）を非イオン性界面活性剤を含む水とアセチルアセトンとの混合液（容量混合比=20/1）中に濃度約1wt%で分散させてスラリー液を調製した。次に、このスラリー液を厚さ1mmの導電性ガラス基板（F-SnO₂、 $10 \Omega/\text{sq}$ ）上に塗布し、乾燥し、得られた乾燥物を500℃で1時間、空気中で焼成し、基板上に厚さ7μmの焼成物膜を形成した。この焼成物膜の見かけの表面積に対する実表面積比を酸化物半導体の種類との関係で示すと、 TiO_2 :500、 Nb_2O_5 :850、 ZnO :200、 SnO_2 :500、 In_2O_3 :200であった。次に、この焼成物膜を基板とともに、有機色素溶液中に浸漬し、80℃で、還液を行いながら、色素吸着処理を行った後、室温で乾燥した。この場合、有機色素溶液は、F1を除き、有機色素を100mg/100mlの濃度でエタノール中に溶解して調製した。また、F1溶液はF1を100mg/100ml濃度でジメチルホルムアミド中に、溶解して調製した。

【0017】前記のようにして得た酸化物半導体電極とその対極とを電解質液に接触させて太陽電池を構成した。この場合、対極としては、白金を20nm厚さで蒸着した導電性ガラスを用いた。両電極間の距離は1mmとした。電解質液としては、テトラプロピルアンモニウムヨウダイド（0.46M）とヨウ素（0.6M）を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液（容量混合比=80/20）を用いた。前記のようにして得られた各電池についての短絡電流及び開放電圧を表1に示し、その実験結果についての考察を以下に示す。

【0018】

【表1】

色素	TiO ₂ mA/V	Nb ₂ O ₅ mA/V	ZnO mA/V	SnO ₂ mA/V	In ₂ O ₃ mA/V
Ro	0.062/0.481	0.004/0.202	0.240/0.496	0.205/0.455	1.220/0.301
Rh	0.423/0.589	0.372/0.490	0.447/0.515	0.568/0.436	1.630/0.219
Er	0.280/0.565	0.007/0.255	0.666/0.572	0.422/0.531	1.380/0.298
EY	0.569/0.647	0.016/0.387	1.030/0.568	0.458/0.527	1.410/0.321
F1	0.488/0.606	0.003/0.257	0.526/0.542	0.372/0.347	0.497/0.256
Ph	0.053/0.480	0.001/0.101	0.433/0.521	0.380/0.444	1.500/0.323
EB	0.058/0.491	0.003/0.155	0.231/0.473	0.146/0.427	1.610/0.308
DB	0.495/0.589	0.003/0.300	1.060/0.532	0.668/0.317	1.020/0.244
DC	0.300/0.580	0.009/0.187	0.691/0.516	0.304/0.239	0.689/0.244
Pr	0.327/0.353	0.043/0.293	0.028/0.144	0.062/0.378	0.071/0.299
AP	0.012/0.342	0.125/0.428	0.264/0.432	0.059/0.361	0.245/0.305
Fn	0.430/0.571	0.038/0.335	0.395/0.441	0.201/0.229	0.236/0.159
Ur	0.208/0.578	0.008/0.366	0.387/0.498	0.308/0.486	1.270/0.298
Tf	0.062/0.467	0.002/0.171	0.296/0.501	0.029/0.306	0.338/0.230
I1	0.410/0.595	0.006/0.293	0.327/0.438	0.131/0.265	0.503/0.208
I2	0.349/0.619	0.006/0.240	0.249/0.512	0.021/0.248	0.668/0.240
R3	0.211/0.568	0.080/0.480	0.066/0.463	0.395/0.318	0.585/0.235
R6	0.013/0.358	0.108/0.456	0.024/0.445	0.010/0.218	0.174/0.264
EYrFn	0.822/0.562				

【0019】(1) ローゼンガル(Ro)は、TiO₂電極に最も良く吸着し、Nb₂O₅にはほとんど吸着していなかった。Nb₂O₅電極以外では充分な短絡電流、開放電圧が得られた。特にIn₂O₃では高い電流値が得られた。Nb₂O₅で性能が低い理由は色素の吸着がしにくいことと、その伝導帯のポテンシャルが高すぎるためと思われる。

(2) ローダミンB(Ro)は、どの電極についても良い吸着を示した。いずれの電極でも充分な短絡電流、開放電圧が得られた。特に、In₂O₃では高い電流値が得られ、In₂O₃電極中最大値が得られた。Nb₂O₅についてもNb₂O₅電極中最大の電流値が得られた。

(3) エリスロシンB(Er)については、Roと同様な結果が得られた。

(4) エオシンY(EY)についても、Roと同様な結果が得られた。TiO₂電極においてはTiO₂電極中最大の電流、電圧が得られた。このEYを吸着したTiO₂電極を含む電池の寿命試験を行ったところ、セル中の水分と酸素をほぼ完全に除去した条件下では、10日程*50

*度は性能の劣化のないことが確認された。この際に流れた全電流値から計算した色素のターンオーバー数は37万回以上に達することから、このような有機色素は酸素などによる分解の影響を受けない限り安定に使用できるといえる。

(5) フルオレセイン(F1)の色素の吸光度は小さいが、半導体電極に吸着させると充分な着色を示した。電池挙動としてはEYと同様な結果が得られた。

(6) フロキシン(Ph)は、Roと同様な結果を与えた。

(7) エオシンB(EB)は、Roと同様な結果を与えた。

(8) ジブロモフルオレセイン(DB)は、TiO₂電極に最も良く吸着し、Nb₂O₅にはほとんど吸着していなかった。Nb₂O₅以外の電極では充分な短絡電流、開放電圧が得られた。特に、ZnO及びSnO₂ではそれらの電極中最大値が得られた。

(9) ジクロロフルオレセイン(DC)は、Roと同様な結果を与えた。

(10) ピロガロール(Py)の場合、いずれの電極にも吸着したが、吸収波長の長波長シフトが見られた。TiO₂電極について特に高い短絡電流が得られた。

(11) アミノピロガロール(AP)は、いずれの電極にも吸着し、特にTiO₂には強く吸着していた。しかし電池特性としてはTiO₂以外の電極について高い短絡電流が得られた。

(12) フルオレセイン(Fn)は、Roと同様な挙動の電池特性を示した。

(13) ウラニン(Ur)についてはRoと同様な結果が得られた。

(14) 4, 5, 6, 7-テトラクロロフルオレセイン(Tf)についてはRoと同様な結果が得られた。

(15) フルオレセインアミンI(I1)についてはRoと同様な結果が得られた。

(16) フルオレセインアミンII(I2)についてはRoと同様な結果が得られた。

(17) ローダミン123(R3)については、酸化ニオブ電極に非常に良く吸着し、他の色素と比べると高い電流値を得た。Rhと傾向が似た結果になった。

(18) ローダミン6G(R6)については酸化ニオブ電極に良く吸着し、他の色素と比べると高い電流値を得たが、酸化ニオブ以外の電極では性能が低かった。

(19) EYとFnの混合色素は、TiO₂電極によく吸

*着し、高性能の電池を与え、EY及びFnを単独で用いたときよりも、短絡電流が向上する。これは利用できる光の領域が広がったためと考えられる。

【0020】比較例1

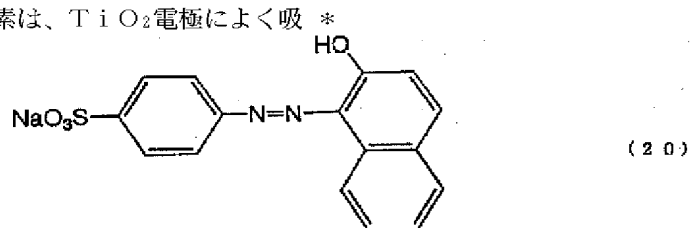
既報の論文(Nature, 261(1976)p402の方法のようにZnOを1300度で焼結した半導体粉末を調製し、その後、実施例1と同様の方法で導電性ガラス上に製膜し、ZnO電極(見かけ表面積に対する実表面積比<10)を調製した。その後、実施例1と同じ方法でローズベンガル(Ro)を吸着させた。しかし吸着量を吸光度で比較すると、実施例1の値の5分の1程度であった。次に、その電池特性について調べたところ、表2に示す結果となり、実施例1の場合により小さな短絡電流、開放電圧となった。

【0021】比較例2~4

有機色素として、以下に示す構造のアシッドオレンジ7(A7)、モーダンオレンジ1(M1)及び又クレアファーストレッド(NF)を用いた以外は実施例1の場合と同様にして電池を構成した。これらの電池についての短絡電流及び開放電圧を表2に示し、その実験結果の考察を以下に示す。

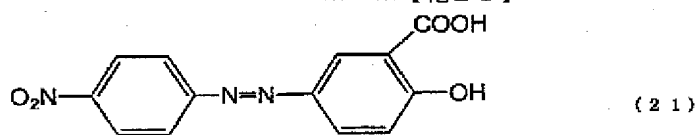
【0022】(A7)

【化20】



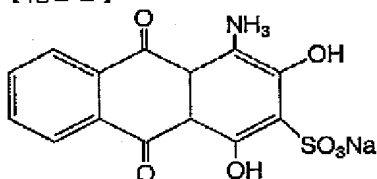
(M1)

※ ※【化21】



(NF)

【化22】



★【0023】

【表2】

15

16

色 素	TiO ₂ mA/V	Nb ₂ O ₅ mA/V	ZnO mA/V	SnO ₂ mA/V	In ₂ O ₃ mA/V
Ro	—	—	0.089/0.431	—	—
Rh	0.002/0.289	0.000/—	0.003/0.318	0.006/0.253	0.043/0.175
Ez	0.012/0.371	0.001/0.107	0.005/0.317	0.003/0.257	0.115/0.219
EY	0.021/0.360	0.002/0.127	0.094/0.370	0.075/0.173	0.123/0.144

【0024】(1) アシッドオレンジ7 (A7) は、アゾ系の色素であるが、このものはTiO₂には吸着したが他の電極にはほとんど吸着しなかった。電池特性も非常に悪い結果となった。

(2) モーダントオレンジ1 (M1) は、アゾ系の色素であるが、すべての半銅体電極に良い吸着を示した。しかしながらその電池特性は非常に悪いものとなった。

(3) ヌクレアーファーストレッド (NF) は、キノン系の色素であるが、このものはすべての半導体電極に良い吸着を示した。しかしながら、その電池特性は非常に*

悪いものであった。

【0025】

【発明の効果】本発明の有機色素増感型半導体電極は、高められた性能を有し、この電極を含む本発明の太陽電池は高められた電池性能を有する。本発明の太陽電池は、その材料が大量生産されている比較的安価でかつ安全性の高いものであることから、比較的安価に生産することができ、またその使用後においては、使い捨て可能なものである。

* 20

PAT-NO: JP410092477A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10092477 A
TITLE: ORGANIC COLORING MATTER
INTENSIFIED TYPE OXIDE SEMI-
CONDUCTOR ELECTRODE AND
SOLAR CELL INCLUDING THE
SAME
PUBN-DATE: April 10, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SAYAMA, KAZUHIRO	
ARAKAWA, HIRONORI	
SUGIHARA, HIDEKI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL	N/A

APPL-NO: JP08241487
APPL-DATE: September 12, 1996

INT-CL (IPC): H01M014/00 , H01B001/16 ,
H01L021/28 , H01L031/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the solar cell including an electrode giving a practical current/

voltage curve in an organic coloring matter intensified type oxide semi-conductor electrode.

SOLUTION: An organic coloring matter intensified type oxide semi-conductor electrode is formed out of a transparent base provided with a conductive surface, an oxide semi-conductor film formed over the aforesaid conductive surface, and of organic coloring matter adsorbed by the surface of the oxide semi-conductor film, the aforesaid oxide semi-conductor film is formed out of the baked substance of aggregate of oxide semi-conductor fine particles, is thin as at least 10nm, concurrently, the ratio of actual surface area to its apparent surface area is more than 10, and the aforesaid organic coloring pigment is coloring pigment having 9-phenyl xanthene skeletons. The solar cell is formed out of the aforesaid oxide semi-conductor electrode, its opposite electrode, and of redox electrolyte coming in contact with these electrodes.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the solar cell containing an organic-coloring-matter sensitization type oxide semiconductor electrode and this.

[0002]

[Description of the Prior Art]The solar cell containing the oxide semiconductor electrode by which sensitization was carried out with organic coloring matter is known. According to Nature and 261 (1976)P402, compression molding of the zinc oxide powder is carried out, and the solar cell using the oxide semiconductor electrode to which the rose bengal was made to stick as organic coloring matter in the sintered compact disk surface which was sintered for 1 hour and formed at 1300 ** is proposed. However, if the current value at the time of the electromotive voltage of 0.2V is very as low as an about 25microA grade according to the current / the voltage curve of this solar cell, therefore this solar cell is seen from its current / voltage curve, it will be judged that that utilization is almost impossible. On the other hand, if said solar cell is evaluated from a point of the material, the dramatically advantageous thing of [oxide semiconductors and organic coloring matter / each] which are used for it is clear from being the comparatively cheap thing mass-produced.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention makes it the technical problem to provide the solar cell containing the electrode and it which give practical current / voltage curve in an organic-coloring-matter sensitization type oxide semiconductor electrode.

[0004]

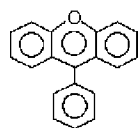
[Means for Solving the Problem]This invention persons came to complete this invention, as a result of repeating research wholeheartedly that said technical problem should be solved. Namely, a transparent substrate which has the conductive surface according to this invention

and an oxide semiconductor film formed in the conductive surface, Consist of organic coloring matter adsorbed on the surface of the oxide semiconductor film, and this oxide semiconductor film, While being formed from fired material of an oxide semiconductor particle aggregate and having a thickness of at least 10 nm, A ratio of real surface area to that [the / appearance] is ten or more, and an oxide semiconductor electrode, wherein said organic coloring matter is coloring matter which has 9-phenyl xanthene skeleton is provided. According to this invention, a solar cell which comprises a redox electrolyte in contact with said oxide semiconductor electrode, its counter electrode, and those electrodes is provided.

[0005]

[Embodiment of the Invention]The thing of a publicly known view kind is conventionally included by the oxide semiconductor used by this invention. As such a thing, perovskite system oxides, such as SrTiO_3 and CaTiO_3 , besides the oxide of transition metals, such as Ti, Nb, Zn, Sn, Zr, Y, La, and Ta, etc. are mentioned. As for this oxide-semiconductor powder, it is preferred that they are particles as much as possible, and 5000 nm or less of that mean particle diameter is 50 nm or less preferably. The specific surface area of more than $5\text{-m}^2/\text{g}$ is more than $10\text{-m}^2/\text{g}$ preferably.

[0006]The organic coloring matter used by this invention is coloring matter which has 9-phenyl xanthene skeleton expressed with a following formula. [Formula 1]

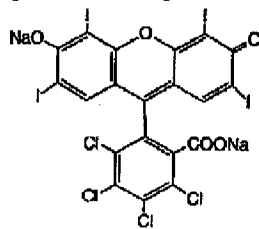


(1)

Polar groups, such as a carboxyl group, a sulfonic group and a hydroxyl group, an amino group, a halogen atom, and NO_2 , combine with the 9-phenyl xanthene skeleton one or more coloring matter which has said 9-phenyl xanthene skeleton. What has acidic groups, such as a carboxyl group, a sulfonic group, a hydroxyl group, or water soluble salt of those is excellent in the adsorptivity over an oxide semiconductor. Such organic coloring matter is known well conventionally, and can mention the following as the example, for example.

[0007](1) Rose bengal (Ro)

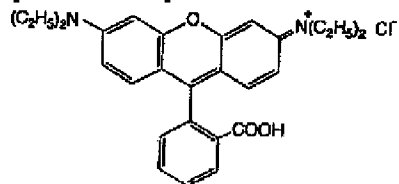
[Formula 2]



(2)

(2) Rhodamine B (Rh)

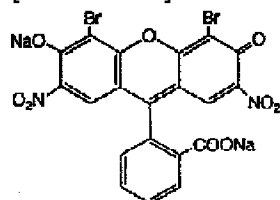
[Formula 3]



(3)

(3) Eosine B (EB)

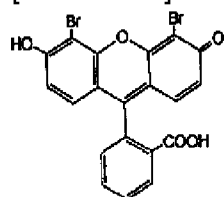
[Formula 4]



(4)

(4) Dibromofluorescein (DB)

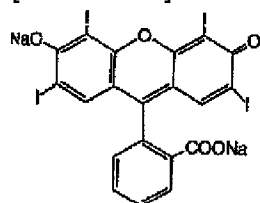
[Formula 5]



(5)

(5) Erythrosine B (Er)

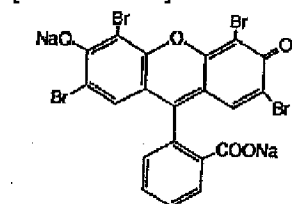
[Formula 6]



(6)

(6) Eosine Y (EY)

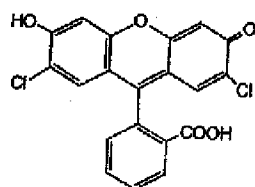
[Formula 7]



(7)

(7) dichlorofluorescein (DC)

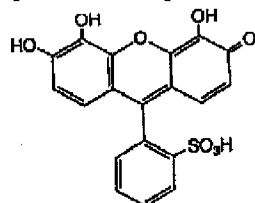
[Formula 8]



(8)

(8) Pyrogallol (Py)

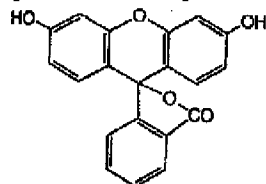
[Formula 9]



(9)

(9) Fluorescein (Fl)

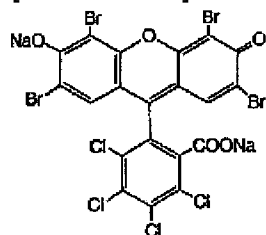
[Formula 10]



(10)

(10) Phloxine (Ph)

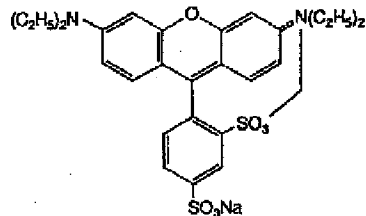
[Formula 11]



(11)

(11) Aminopyrogallol (AP)

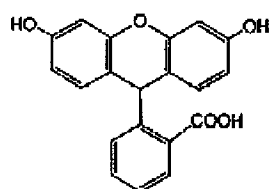
[Formula 12]



(12)

(12) Fluorescin (Fn)

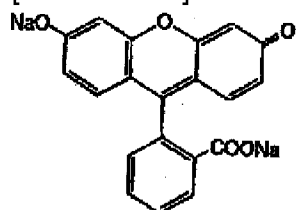
[Formula 13]



(13)

(13) Uranine (Ur)

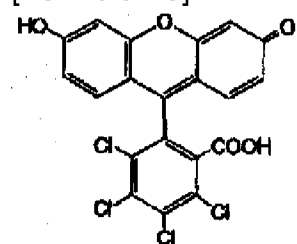
[Formula 14]



(14)

(14) 4,5,6,7-tetrachlorofluorescein (Tf)

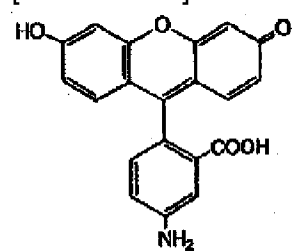
[Formula 15]



(15)

(15) Fluorescein amine I (I1)

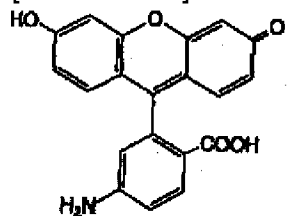
[Formula 16]



(16)

(16) fluorescein amine II (I2)

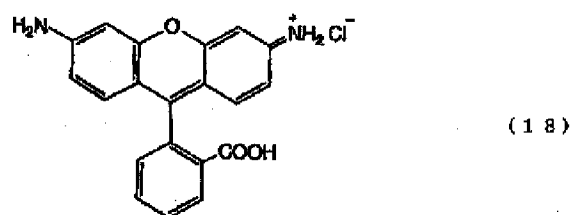
[Formula 17]



(17)

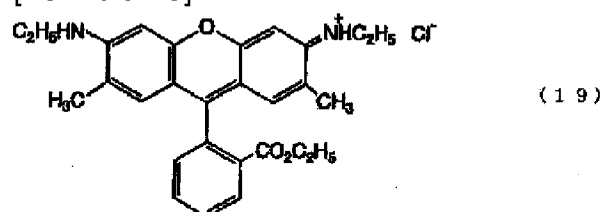
(17) Rhodamine 123 (R3)

[Formula 18]



(18) Rhodamine 6G (R6)

[Formula 19]



[0008] In order to manufacture the oxide semiconductor electrode of this invention, the coating liquid containing the impalpable powder of an oxide semiconductor is made first. This oxide-semiconductor impalpable powder is so preferred that that primary particle diameter is detailed, and 1-5000 nm of that primary particle diameter is usually 2-50 nm preferably. The coating liquid (slurry liquid) containing oxide-semiconductor impalpable powder can be prepared by distributing oxide-semiconductor impalpable powder in a solvent. The oxide-semiconductor impalpable powder distributed in the solvent is distributed with the primary particle state. As a solvent, if oxide-semiconductor impalpable powder may be distributed, what kind of thing may be used and it will not be restrained in particular. The mixed liquor of water, an organic solvent, and water and an organic solvent is included by such solvent. As an organic solvent, hydrocarbon, such as ketone, such as alcohol, such as methanol and ethanol, methyl ethyl ketone, acetone, and an acetylacetone, hexane, and cyclohexane, etc. are used. Into coating liquid, a surface-active agent and viscosity modifiers (polyhydric alcohol, such as a polyethylene glycol etc.) can be added if needed. The oxide-semiconductor impalpable powder concentration in a solvent is 0.1 to 30 % of the weight preferably 0.1 to 70% of the weight.

[0009] Next, said coating liquid is applied on a substrate, and it dries, subsequently it calcinates in air or inactive gas, and an oxide semiconductor film is formed on a substrate. As a substrate, a substrate with which the surface was formed in the conductive surface at least is used. A substrate which consists of conductive materials, such as a thing in which an conductive-metallic-oxide thin film of In_2O_3 or SnO_2 was formed on heat-resistant boards, such as glass, and metal, as such a substrate is used. Such a conductive substrate is known well conventionally. Although thickness in particular of a substrate is not restrained, it is usually 0.3-5 mm. This conductive substrate can be transparent or opaque. A tunic produced by applying and drying coating liquid on a substrate consists of an aggregate of an oxide semiconductor

particle, and particle diameter of the particle is equivalent to primary particle diameter of used oxide-semiconductor impalpable powder. Thus, since associative strength with a substrate and associative strength between the particle are weak and a mechanical strength is weak, let an oxide semiconductor particle aggregate film formed on a substrate be the fired material film which calcinated this, and a mechanical strength was raised and adhered to a substrate strongly.

[0010]In this invention, this fired material film shall be used as porous structure membrane, and at least 10 nm of that thickness shall be 100-10000 nm preferably, and a ratio of real surface area to that [that / appearance] is preferably made or more into 100 ten or more. Although a maximum in particular of this ratio is not restrained, it is usually 1000-2000. Said appearance surface area means the usual surface area, for example, it is expressed with length beside [length x] vertical when the shape of the surface type is a rectangle. Said real surface area means BET surface area determined by the amount of adsorption of krypton gas. The concrete measuring method is liquid nitrogen temperature using a BET surface area measuring device (the Micromeritics make, ASAP2000) about an oxide semiconductor film with a substrate of appearance surface area ² of 1 cm, and is a method of making krypton gas adsorbing. BET surface area is computed based on the krypton gas amount of adsorption obtained by this measuring method. Such porous structure membrane has detailed unevenness on fine pores detailed to the inside, and its surface. When a ratio of real surface area to thickness and appearance surface area of a fired material film became smaller than said range and organic coloring matter is made to stick to the surface as a monomolecular film, surface area of the organic-coloring-matter monomolecular film becomes small, and it becomes impossible to obtain an electrode with sufficient optical absorption efficiency. The above fired material films of porous structure can be obtained by making the calcination temperature low and making a particulate aggregate film sinter lightly on the occasion of calcination of a particulate aggregate film formed by applying on a substrate and drying coating liquid containing an oxide semiconductor particle. In this case, calcination temperature is lower than 1000 **, and is usually 500-800 ** preferably 300-800 **. If calcination temperature becomes higher than 1000 **, sintering of a fired material film can progress too much, as a matter of fact, surface area becomes small, and a fired material film for which it asks cannot be obtained. A ratio of real surface area to that [said / appearance] is controllable with particle diameter and specific surface area of an oxide semiconductor particle, calcination temperature, etc.

[0011]Next, organic coloring matter is made to stick to the oxide semiconductor film surface on a substrate produced by making it above as a monomolecular film. for this reason -- being alike -- the inside of an organic-coloring-matter solution which made it dissolve in an organic solvent and formed organic coloring matter -- an oxide semiconductor film -- a substrate --

what is necessary is to just be immersed in this case, an inside of an oxide semiconductor film whose organic-coloring-matter solution is porous structure membrane -- it is preferred to carry out decompression treatment of that film in advance of immersion to an organic-coloring-matter solution, or to heat-treat, and to remove beforehand air bubbles contained in a film so that it may advance deeply. Immersion time is suitably set according to a kind of organic coloring matter, although it is 30 minutes - about 24 hours. If needed, the multiple-times loop of the dipping treatment can be carried out, and it can also be performed. An oxide semiconductor film which adsorbed organic coloring matter is dried at ordinary temperature -80 °C after said dipping treatment.

[0012]The number of organic coloring matter made to stick to an oxide semiconductor film does not need to be one, and several organic coloring matter in which optical absorption fields differ preferably is made to stick to it in this invention. By this, light can be used efficiently. In order to make two or more organic coloring matter stick to a film, a method of immersing a film into a solution containing two or more organic coloring matter, a method of preparing two or more organic-coloring-matter solutions, and immersing a film in these solutions one by one, etc. are mentioned. In a solution in which an organic solvent was made to dissolve organic coloring matter, as the organic solvent, if organic coloring matter may be dissolved, it is usable in arbitrary things. As such a thing, methanol, ethanol, acetonitrile, dimethylformamide, dioxane, etc. are mentioned, for example. Among 100 ml of solutions, 1-10000 mg, concentration of organic coloring matter in a solution is about 10-500 mg, and is preferably defined suitably according to a kind of organic coloring matter and organic solvent.

[0013]A solar cell of this invention comprises a redox electrolyte in contact with said oxide semiconductor electrode, counter electrodes, and those electrodes. As a redox electrolyte, an I^-/I_3^- system, a Br^-/Br_3^- system, quinone / hydroquinone system, etc. is mentioned. Such a redox electrolyte can be conventionally obtained by a publicly known method, for example, an electrolyte of an I^-/I_3^- system can be obtained by mixing iodine with ammonium salt of iodine. The electrolyte can be a solid polymer electrolyte which made a liquid electrolyte or this contain in a polymeric material. In a liquid electrolyte, as the solvent, an inertness thing is used electrochemically, for example, acetonitrile, propylene carbonate, ethylene carbonate, etc. are used. Although it has conductivity and arbitrary conductive materials should just be used as a counter electrode, use of a thing with catalyst ability to which a reduction reaction of redox ion of oxidation types, such as I_3^- ion, is made to perform with sufficient speed is preferred. As such a thing, what gave platinum plating and platinum vacuum evaporation, rhodium metal, a ruthenium metal, ruthenium oxide, carbon, etc. are mentioned to a platinum electrode and the electrical conducting material surface.

[0014]A solar cell of this invention stores and closes said oxide semiconductor electrode, an electrolyte, and a counter electrode in a case, or carries out the resin seal of these whole. In this case, it is considered as structure where light strikes upon that oxide semiconductor electrode. If visible light equivalent to sunlight or sunlight is hit to the oxide semiconductor electrode, potential difference will arise between an oxide semiconductor electrode and its counter electrode, and current will come to flow through a cell of such a structure among two poles.

[0015]

[Example]Next, this invention is further explained in full detail according to an example. The electrode area of the cell produced in the following examples is 1x1 cm in each case. Light with a wavelength [from the lamp] of 420 nm or less was cut with the filter, using the xenon lamp of 500w as a light source which operates a cell. The potentiostat which prepared the zero shunt ammeter for measurement of the short-circuit current and open circuit voltage was used about the produced cell. In the used oxide-semiconductor powder, it is a commercial item (and) as TiO_2 . [Japan] As Nb_2O_5 , what carried out the pyrolysis (500 degrees, 1 hour, $99\text{m}^2/\text{g}$) of the hydroxylation niobium (made by Central Glass Co., Ltd.), and prepared it was used using P-25 and surface area 2 [of $55\text{ m}^2/\text{g}$]. The commercial item (Wako Pure Chem) was used as ZnO ($20\text{m}^2/\text{g}$), SnO_2 ($60\text{m}^2/\text{g}$), and In_2O_3 ($25\text{m}^2/\text{g}$). Ro (rose bengal), Rh (rhodamine B) which were described above as organic coloring matter, EB (eosine B), DB (dibromofluorescein), Er (erythrosine B), EY (eosine Y), DC (dichlorofluorescein), Py (pyrogallol), F1 (fluorescein), Ph (phloxine), AP (aminopyrogallol), Fn (fluorescein) and uranine (Ur)4,5,6,7-tetrachlorofluorescein (Tf), the fluorescein amine I (I1), the fluorescein amine II (I2), the rhodamine 123 (R_3), and rhodamine 6G (R_6) were used.

[0016]Example 1 oxide semiconductor electrode was produced as follows. Said metal oxide powder (each of the first [an average of] particle diameter is 50 nm or less) was distributed at concentration about 1 wt% in the mixed liquor (capacity mixture ratio = 20/1) of the water and the acetylacetone containing a nonionic surfactant, and slurry liquid was prepared. Next, the dry matter which applied this slurry liquid on the 1-mm-thick electrically-conductive-glass board (F-SnO_2 , 10 ohm/sq), and was obtained by drying was calcinated in the air at 500°C for 1 hour, and the 7-micrometer-thick fired material film was formed on the substrate. When the relation with the kind of oxide semiconductor showed the real surface area ratio to the surface area of the appearance of this fired material film, it was TiO_2 :500, Nb_2O_5 :850, ZnO :200, SnO_2 :500, and In_2O_3 :200. Next, after performing coloring matter adsorption treatment, this fired material film having been immersed into the organic-coloring-matter solution with the substrate, and performing reflux at 80°C , it dried at the room temperature. In this case, except for F1, by the

concentration of 100 mg/100 ml, the organic-coloring-matter solution dissolved into ethanol, and prepared organic coloring matter. F1 solution dissolved and prepared F1 in dimethylformamide by 100 mg/100ml concentration.

[0017]The oxide semiconductor electrode obtained as mentioned above and its counter electrode were contacted to the electrolyte solution, and the solar cell was constituted. In this case, as a counter electrode, the electrically conductive glass which vapor-deposited platinum by 20-nm thickness was used. The distance between two electrodes was 1 mm. As an electrolyte solution, the mixed liquor (capacity mixture ratio = 80/20) of ethylene carbonate and acetonitrile containing tetrapropylammonium iodide (0.46M) and iodine (0.6M) was used. The short-circuit current about each cell and open circuit voltage which were produced by making it above are shown in Table 1, and the consideration about the experimental result is shown below.

[0018]

[Table 1]

色 素	TiO ₂ mA/V	Nb ₂ O ₅ mA/V	ZnO mA/V	SnO ₂ mA/V	In ₂ O ₃ mA/V
Ro	0.062/0.481	0.004/0.202	0.240/0.496	0.205/0.455	1.220/0.301
Rh	0.423/0.589	0.372/0.490	0.447/0.515	0.668/0.436	1.630/0.219
Er	0.280/0.565	0.007/0.255	0.666/0.572	0.422/0.531	1.380/0.298
EY	0.569/0.647	0.016/0.387	1.030/0.568	0.458/0.527	1.410/0.321
F1	0.488/0.606	0.003/0.257	0.526/0.542	0.372/0.347	0.497/0.256
Pb	0.053/0.480	0.001/0.101	0.433/0.521	0.380/0.444	1.500/0.323
EB	0.058/0.491	0.003/0.155	0.231/0.473	0.146/0.427	1.610/0.308
DB	0.495/0.589	0.003/0.300	1.060/0.532	0.688/0.317	1.020/0.244
DC	0.300/0.580	0.009/0.187	0.691/0.516	0.304/0.239	0.689/0.244
Py	0.327/0.353	0.043/0.293	0.028/0.144	0.062/0.378	0.071/0.299
AP	0.012/0.342	0.125/0.428	0.264/0.432	0.059/0.361	0.245/0.305
Fn	0.430/0.571	0.038/0.335	0.395/0.441	0.201/0.239	0.236/0.159
Ur	0.208/0.578	0.008/0.366	0.387/0.498	0.308/0.486	1.270/0.298
Tf	0.062/0.467	0.002/0.171	0.296/0.501	0.029/0.306	0.338/0.230
I1	0.410/0.595	0.006/0.293	0.327/0.488	0.131/0.265	0.503/0.208
I2	0.349/0.619	0.006/0.240	0.249/0.512	0.021/0.248	0.668/0.240
R3	0.211/0.568	0.080/0.480	0.066/0.453	0.395/0.318	0.585/0.235
R6	0.013/0.358	0.108/0.456	0.024/0.445	0.010/0.218	0.174/0.264
EYrFn	0.322/0.562				

[0019](1) It stuck to the rose bengal (Ro) to a TiO₂ electrode best, and it was hardly sticking to Nb₂O₅. Short-circuit current sufficient except a Nb₂O₅ electrode and open circuit voltage were obtained. By In₂O₃, the high current value was acquired especially. The reason performance is low is considered [because the potential of the conducting zone is too high] to be hard to carry out adsorption of coloring matter by Nb₂O₅.

(2) Rhodamine B (Ro) showed adsorption good about every electrode. Short-circuit current sufficient by any electrode and open circuit voltage were obtained. In particular, in In₂O₃, the high current value was acquired and the maximum in an In₂O₃ electrode was obtained. The greatest current value in a Nb₂O₅ electrode was acquired also about Nb₂O₅.

(3) The same result as Ro was obtained about erythrosine B (Er).

(4) The same result as Ro was obtained also about eosine Y (EY). In the TiO_2 electrode, the greatest current in a TiO_2 electrode and voltage were obtained. When life test of the cell containing the TiO_2 electrode which adsorbed this EY was done, under the conditions which removed the moisture and oxygen in a cell nearly thoroughly, it was checked that degradation of performance will not have about ten days. In this case, it can be said that it can use such organic coloring matter for stability unless it is influenced by decomposition by oxygen etc. since the turnover number of the coloring matter calculated from the total current value which flowed amounts to 370,000 times or more.

(5) Although the absorbance of the coloring matter of fluorescein (F1) was small, sufficient coloring was shown when it was made to stick to a semiconductor electrode. The result same as a cell action as EY was obtained.

(6) The phloxine (Ph) gave the same result as Ro.

(7) The eosine B (EB) gave the same result as Ro.

(8) It stuck to dibromofluorescein (DB) to a TiO_2 electrode best, and it was hardly sticking to Nb_2O_5 . Short-circuit current sufficient in electrodes other than Nb_2O_5 and open circuit voltage were obtained. In particular, the maximum in those electrodes was obtained in ZnO and SnO_2 .

(9) Dichlorofluorescein (DC) gave the same result as Ro.

(10) In the case of pyrogallol (Py), it stuck to any electrode, but the long wavelength shift of the absorption wavelength was seen. The high short-circuit current was especially acquired about the TiO_2 electrode.

(11) Aminopyrogallol (AP) stuck to any electrode and was sticking especially to TiO_2 strongly. However, the short-circuit current high about electrodes other than TiO_2 as a battery characteristic was acquired.

(12) Fluorescein (Fn) showed the battery characteristic of the same action as Ro.

(13) The same result as Ro was obtained about uranine (Ur).

(14) The same result as Ro was obtained about 4,5,6,7-tetrachlorofluorescein (Tf).

(15) The same result as Ro was obtained about the fluorescein amine I (I1).

(16) The same result as Ro was obtained about the fluorescein amine II (I2).

(17) About the rhodamine 123 (R_3), it adsorbed to a niobium oxide electrode very well, and the high current value was acquired compared with other coloring matter. A result which Rh and a tendency resembled was brought.

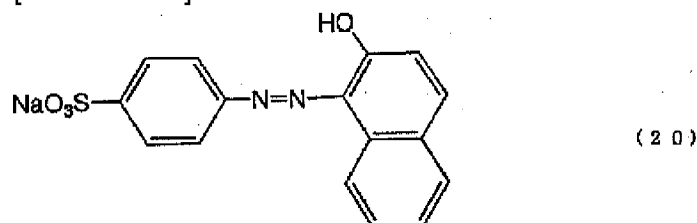
(18) Although it adsorbed to a niobium oxide electrode well about rhodamine 6G (R_6) and the high current value was acquired compared with other coloring matter, in electrodes other than niobium oxide, the performance was low.

(19) Often stick to the mixed color matter of EY and Fn to a TiO_2 electrode, it gives a highly efficient cell, and its short-circuit current improves rather than the time of using EY and Fn independently. This is considered because the field of the light which can be used spread. [0020]The paper of comparative example 1 previous report (Nature and the semiconductor powder which sintered ZnO at 1300 degrees like the method of 261 (1976)p402 were prepared, after that, the film was produced on electrically conductive glass by the same method as Example 1, and the ZnO electrode (real surface area ratio <10 to appearance surface area) was prepared.) Then, the rose bengal (Ro) was made to adsorb by the same method as Example 1. However, when the absorbance compared the amount of adsorption, it was about [of the value of Example 1] 1/5. Next, when investigated about the battery characteristic, a result shown in Table 2 was brought and it became a small short-circuit current and open circuit voltage by the case of Example 1.

[0021]As two to comparative example 4 organic coloring matter, the cell was constituted like the case of Example 1 the acid orange 7 (A7) of the structure shown below, the MODAN orange 1 (M1), and except having used the Clare farce tread (NF) again. The short-circuit current about these cells and open circuit voltage are shown in Table 2, and consideration of the experimental result is shown below.

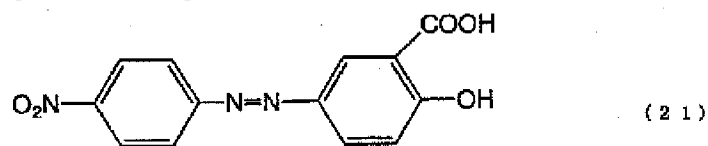
[0022](A7)

[Formula 20]



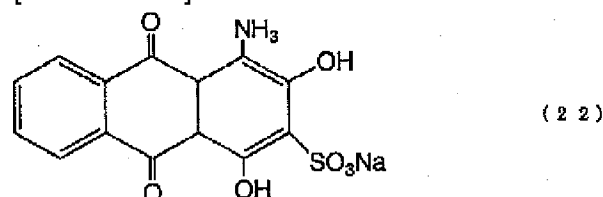
(M1)

[Formula 21]



(NF)

[Formula 22]



[0023]

[Table 2]

色 素	TiO ₂ mA/V	Nb ₂ O ₅ mA/V	ZnO mA/V	SnO ₂ mA/V	In ₂ O ₃ mA/V
Ro	—	—	0.089/0.431	—	—
Rh	0.002/0.289	0.000/—	0.003/0.318	0.006/0.253	0.043/0.175
E _r	0.012/0.371	0.001/0.107	0.005/0.317	0.003/0.257	0.115/0.219
EY	0.021/0.360	0.002/0.127	0.094/0.370	0.075/0.173	0.123/0.144

[0024](1) Although the acid orange 7 (A7) was azo coloring matter, although this thing stuck to TiO₂, it hardly stuck to it at other electrodes. The battery characteristic also brought a very bad result.

(2) Although the mordant orange 1 (M1) was azo coloring matter, it showed adsorption good for all the half-copper body electrodes. However, the battery characteristic became very bad.

(3) Although the NUKUREA farce tread (NF) was coloring matter of a quinone system, this thing showed adsorption good for all the semiconductor electrodes. However, the battery characteristic was very bad.

[0025]

[Effect of the Invention]The organic-coloring-matter sensitization type semiconductor electrode of this invention has the improved performance, and the solar cell of this invention containing this electrode has the improved battery capacity. From it being the comparatively cheap thing which has high safety and by which the material is mass-produced, the solar cell of this invention can be produced comparatively cheaply, and can be thrown away after the use.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]An oxide semiconductor electrode, wherein a ratio [as opposed to / being characterized by comprising the following / both / the appearance surface area] of real surface area is ten or more and said organic coloring matter is coloring matter which has 9-phenyl xanthene skeleton.

A substrate which has the conductive surface, and an oxide semiconductor film formed in the conductive surface.

It consists of organic coloring matter by which the surface of the oxide semiconductor film was adsorbed, this oxide semiconductor film is formed from fired material of an oxide semiconductor particle aggregate, and it is a thickness of at least 10 nm.

[Claim 2]An oxide semiconductor is a titanium dioxide and organic coloring matter Eosine Y, dibromofluorescein, Fluorescein, rhodamine B, pyrogallol, dichlorofluorescein, An oxide semiconductor electrode of claim 1 which is at least one sort chosen from the erythrosine B, fluorescein, uranine, the rhodamine 123, the fluorescein amine I, the fluorescein amine II, and a rose bengal.

[Claim 3]An oxide semiconductor electrode of claim 1 whose oxide semiconductor is a titanium dioxide and whose organic coloring matter is a mixture of eosine Y and fluorescein.

[Claim 4]An oxide semiconductor electrode of claim 1 which an oxide semiconductor is 5 oxidation 2 niobium, and is at least one sort as which organic coloring matter is chosen from rhodamine B, aminopyrogallol, rhodamine 6G, and the rhodamine 123.

[Claim 5]An oxide semiconductor is a zinc oxide and organic coloring matter Dibromofluorescein, Eosine Y, dichlorofluorescein, the erythrosine B, rhodamine B, Fluorescein, aminopyrogallol, phloxine, fluorescein, An oxide semiconductor electrode of claim 1 which is at least one sort chosen from a rose bengal, uranine, tetrachlorofluorescein, the

fluorescein amine I, the fluorescein amine I, and the fluorescein amine II.

[Claim 6]An oxide semiconductor is the tin oxide and organic coloring matter

Dibromofluorescein, An oxide semiconductor electrode of claim 1 which is at least one sort chosen from rhodamine B, eosine Y, phloxine, fluorescein, dichlorofluorescein, the erythrosine B, uranine, a rose bengal, and the rhodamine 123.

[Claim 7]An oxide semiconductor is 3 oxidation 2 indium, and organic coloring matter

Rhodamine B, An oxide semiconductor electrode of claim 1 which is at least one sort chosen from the eosine B, phloxine, eosine Y, the erythrosine B, a rose bengal, dibromofluorescein, dichlorofluorescein, aminopyrogallol, and uranine.

[Claim 8]A solar cell which comprises a redox electrolyte in contact with one of an oxide semiconductor electrode, its counter electrode, and those electrodes of claims 1-6.

[Translation done.]